



TITLE:

Iridium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation Reactions via C-H Bond Activation(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Ebe, Yusuke

CITATION:

Ebe, Yusuke. Iridium-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Formation Reactions via C-H Bond Activation. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20192>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	江 邊 裕 祐
論文題目	Iridium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond Formation Reactions via C–H Bond Activation (イリジウム触媒による C–H 結合活性化を経る C–C 結合形成反応)		
(論文内容の要旨)			
<p>遷移金属触媒を用いた芳香族C–H結合を直接官能基化する反応は、高い原子効率や反応工程数を削減できる有力な変換反応であり、活発に研究されている。</p> <p>申請者は、C–H結合活性化を経るC–C結合形成反応のなかでも廃棄物を全く出さないレドックスニュートラルな環化反応とアルケンのヒドロアリアル化反応に着目し、高選択的かつ原子効率の高い新規反応の開発に取り組んだ。その結果、イリジウム触媒を用いた芳香族イミンと1,3-ジエンの[3 + 2]環化反応およびアルケニルエーテルの位置選択的なヒドロアリアル化反応の開発に成功した。</p> <p>既に西村、林らは、イリジウム触媒存在下、<i>o</i>-ホルミルフェニルボロン酸と1,3-ジエンを反応させると、[3 + 2]環化反応が進行することを報告している。この反応は、<i>o</i>-ホルミルフェニルボロン酸とイリジウムのトランスメタル化によって生じたアリアルイリジウム種(I)を鍵中間体として進行する。申請者は、この鍵中間体をC–H結合活性化によって生じさせることで、原子効率の高い類似の環化反応を実現した。すなわち、カチオン性イリジウム触媒存在下、環状<i>N</i>-スルホニルケチミンと1,3-ジエンの[3 + 2]環化反応が、C–H結合活性化を経て進行することを見出した。</p> <p>先に見出したケチミンの環化に続いて、カチオン性イリジウム触媒を用いる条件ではうまく進行しなかった芳香族アルジミンと 1,3-ジエンの環化反応を円滑に進行させる触媒系を開発した。触媒前駆体として、配位力が弱く交換しやすいシクロオクテン配位子を有する錯体を用い、酢酸カリウムを添加することで、環化反応が定量的に進行することを見出した。触媒活性種として、基質の 1,3-ジエンが配位した Ir(OAc)(1,3-diene)錯体が生じ、その錯体による協奏的メタル化-脱プロトン化(CMD)機構を経る C–H 結合活性化によって効率よく反応が進行したと考えられる。また、反応機構に関する実験結果から CMD 機構による C–H 結合活性化が支持された。</p> <p>次に、申請者は位置選択的なヒドロアリアル化反応の開発を行った。分岐型選択的なヒドロアリアル化反応は不斉点を導入することが可能であるが、スチレン誘導体以外のアルケンに対する分岐型選択的な反応は報告例が非常に少ない。申請者は、ビニルエーテルのヒドロアリアル化反応が、カチオン性のイリジウム／ジエン錯体を用いることで、完全な分岐型選択性で進行することを見出した。また、キラルジエン配位子を用いて、不斉反応への展開も行った。</p> <p>申請者は、入手容易なアリアルエーテル等のアルケニルエーテルを出発物質とし、アルケンの 1-アルケニルエーテルへの異性化を経る位置選択的なヒドロアリアル化反応の開発にも取り組んだ。先のビニルエーテルの反応において C–H 結合活性化およびアルケンのヒドロメタル化が可逆であり、C–C 結合形成がアルコキシ基の α 位でのみ進行することから、アルケンの異性化およびその後の位置選択的なヒドロアリアル化が、アリアルヒドリドイリジウム種(III)によって触媒されると想定した。実際に、イリジウム／キラルビスホスフィン触媒によって、アルケニルエーテルの位置およびエナンチオ選択的なヒドロアリアル化が進行することを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、カチオン性イリジウム触媒を用いたC-H結合活性化を経る環状N-スルホニルケチミンと1,3-ジエンの[3 + 2]環化反応を開発した。これまでに、オルト-ホルミルフェニルボロン酸とイリジウムのトランスメタル化によってアリールイリジウム種(I)を発生させる類似の環化反応が報告されている。今回開発された反応を用いると、アリールボロン酸の調製段階を削減でき、高い原子効率を達成できることから、本反応は合成上有用な反応であると言える。

先のカチオン性イリジウム触媒を用いる条件ではうまく進行しなかった芳香族アルジミンと1,3-ジエンの環化反応も、触媒系を変えることで、円滑に進行させることに成功している。すなわち、触媒前駆体として、配位力が弱く交換しやすいシクロオクテン配位子を持つ錯体を用い、酢酸カリウムを塩基として使用することで、定量的に環化反応が進行することを見出している。申請者は、基質の1,3-ジエンが配位したIr(OAc)(1,3-diene)錯体が触媒活性種として生じ、その錯体による協奏的メタル化-脱プロトン化(CMD)機構のC-H結合活性化が進行することで、効率よく環化反応が進行したと考えられる。実際に、反応機構に関する実験結果から、C-H結合活性化がCMD機構で進行していることが支持されている。

位置選択的なヒドロアリール化反応の開発にも成功している。末端アルケンの分岐型選択的なヒドロアリール化は、不斉点を導入することが可能であるが、スチレン誘導体以外のアルケンに対する分岐型選択的な反応の報告は少ない。申請者は、ビニルエーテルのヒドロアリール化が、カチオン性のイリジウム/ジエン錯体を用いることで、完全な分岐型選択性で進行することを見出した。また、キラルジエン配位子を用いて、中程度のエナンチオ選択性で反応が進行することも明らかにしている。不斉ヒドロアリール化反応への展開において、重要な反応であると言える。

申請者は、入手容易なアリルエーテル等のアルケニルエーテルを出発物質とし、アルケンの1-アルケニルエーテルへの異性化を経る位置選択的なヒドロアリール化反応の開発も行っている。先のビニルエーテルの反応において得られた知見を基に、イリジウム/キラルビスホスフィン触媒によって、アルケニルエーテルの位置およびエナンチオ選択的なヒドロアリール化が進行することを見出している。本反応には、入手容易なアリルエーテル等が利用でき、また位置選択性およびエナンチオ選択性のいずれも高いものであり、有用な反応であると言える。

以上のように、申請者はイリジウム触媒を用いたC-H結合活性化を経るC-C結合形成反応についての研究を行い、芳香族イミンと1,3-ジエンの[3 + 2]環化反応、およびアルケニルエーテルの位置選択的なヒドロアリール化反応の開発に成功した。また、これらの反応はいずれも高い原子効率および選択性を実現しており、優れた反応であると言える。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降